

# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

## PCT

### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>9913190-GiNK</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/EP 00/02009</b>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>08/03/2000</b>	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) <b>24/03/1999</b>
Anmelder <b>MERCK PATENT GmbH</b>		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 2 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

#### 1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.
- ☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.
- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das
- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

#### 4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

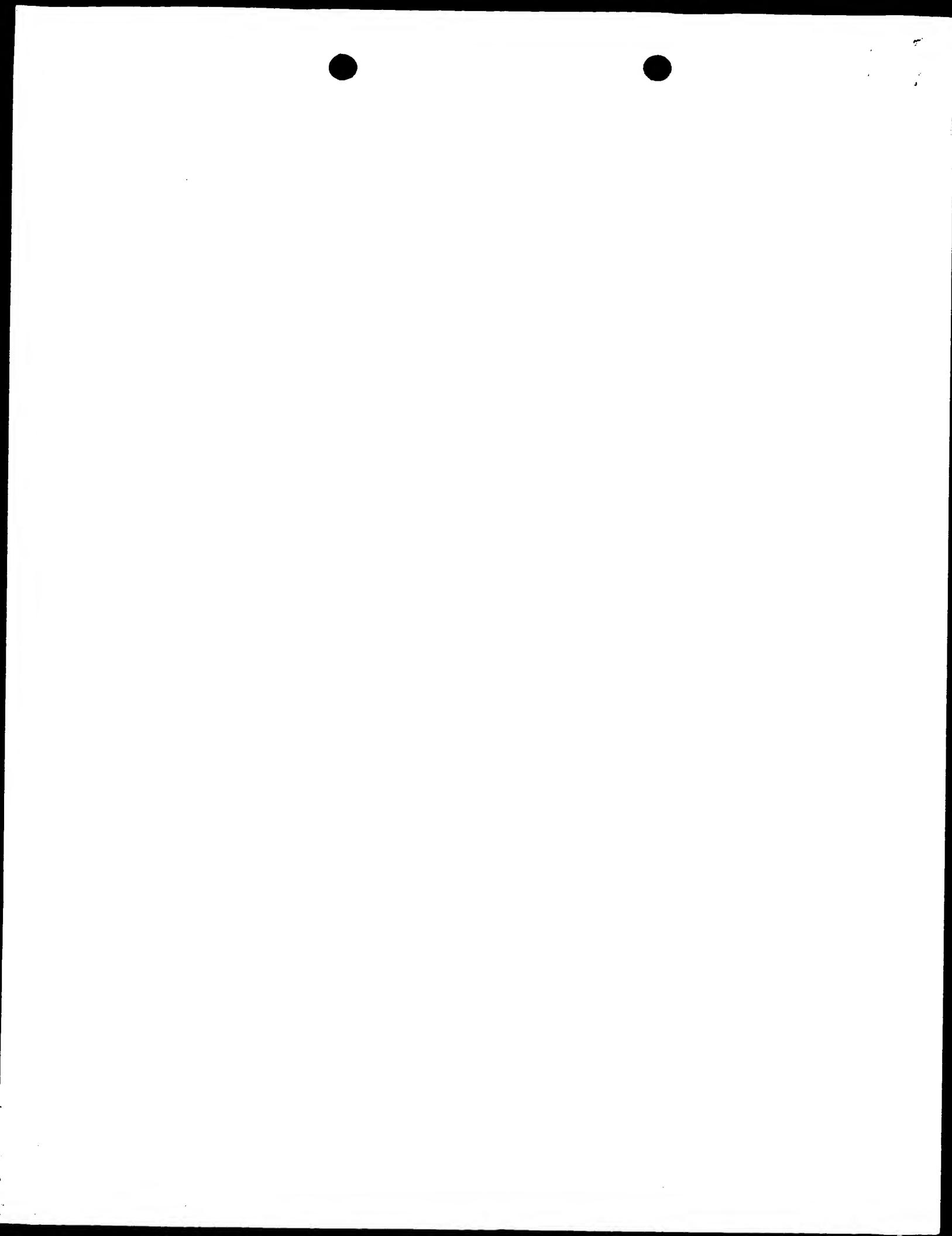
- ☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.
- ☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

#### 5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

- ☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.
- ☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. \_\_\_\_\_

- ☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen ☐ keine der Abb.
- ☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.
- ☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte: Application No

PCT/EP 00/02009

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C01F7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C01F C01G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 168 912 A (RHONE POULENC SA) 7 September 1973 (1973-09-07) cited in the application example 1	5
A	US 3 761 578 A (ANDERSON S) 25 September 1973 (1973-09-25) cited in the application column 3, line 8 - line 68	5
A	DE 37 18 920 A (LILLIWYTE SA) 10 December 1987 (1987-12-10) cited in the application claim 1	5

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*8\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 June 2000

Date of mailing of the international search report

20/06/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Clement, J-P

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/02009

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2168912	A	07-09-1973	NONE	
US 3761578	A	25-09-1973	NONE	
DE 3718920	A	10-12-1987	CA 1311212 A GB 2193226 A,B JP 63121687 A US 4846943 A ZA 8703939 A	08-12-1992 03-02-1988 25-05-1988 11-07-1989 27-01-1988

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C01F7/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C01F C01G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	FR 2 168 912 A (RHONE POULENC SA) 7. September 1973 (1973-09-07) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 1 ----	5
A	US 3 761 578 A (ANDERSON S) 25. September 1973 (1973-09-25) in der Anmeldung erwähnt Spalte 3, Zeile 8 - Zeile 68 ----	5
A	DE 37 18 920 A (LILLIWYTE SA) 10. Dezember 1987 (1987-12-10) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1 -----	5



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahellegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. Juni 2000

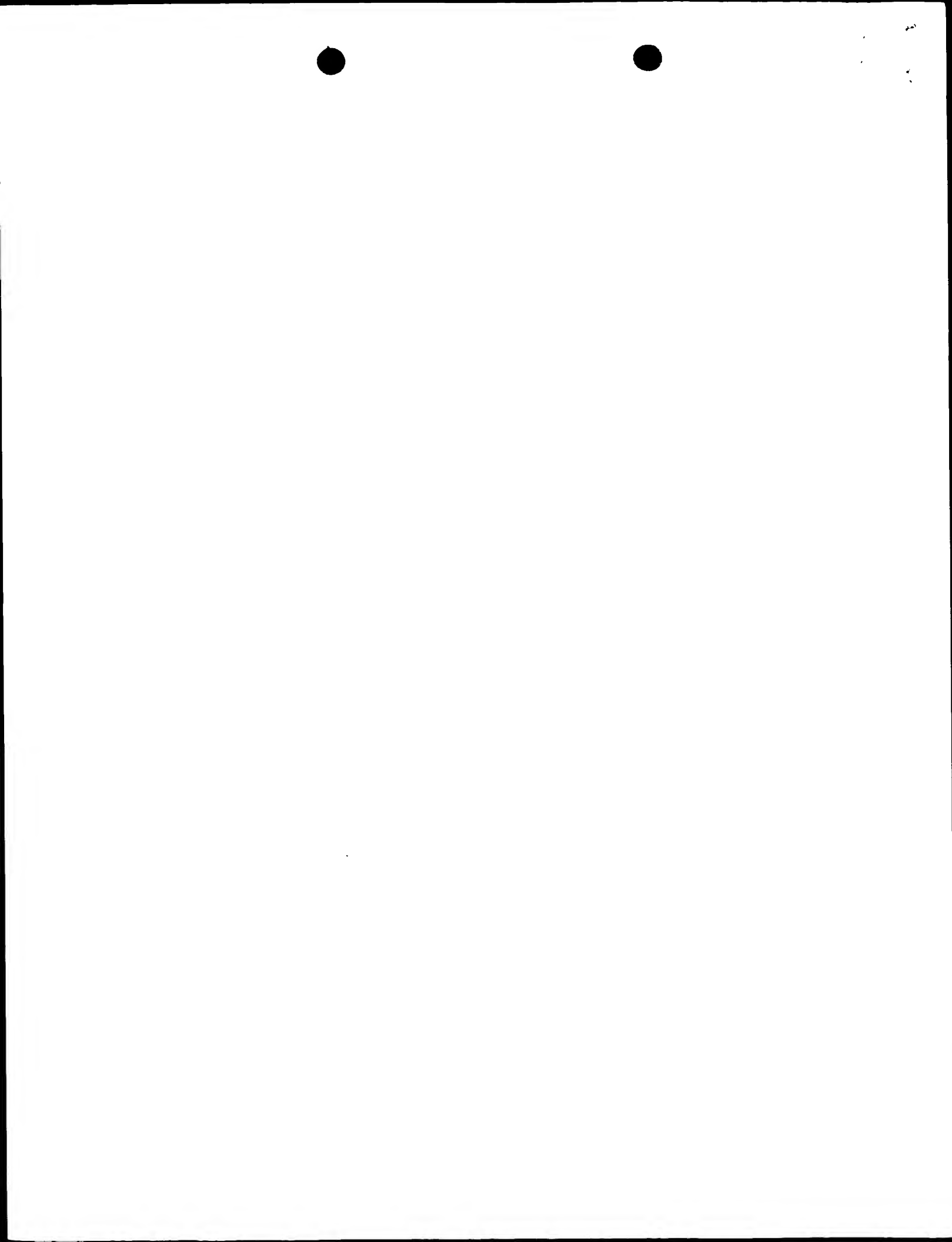
Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

20/06/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Clement, J-P



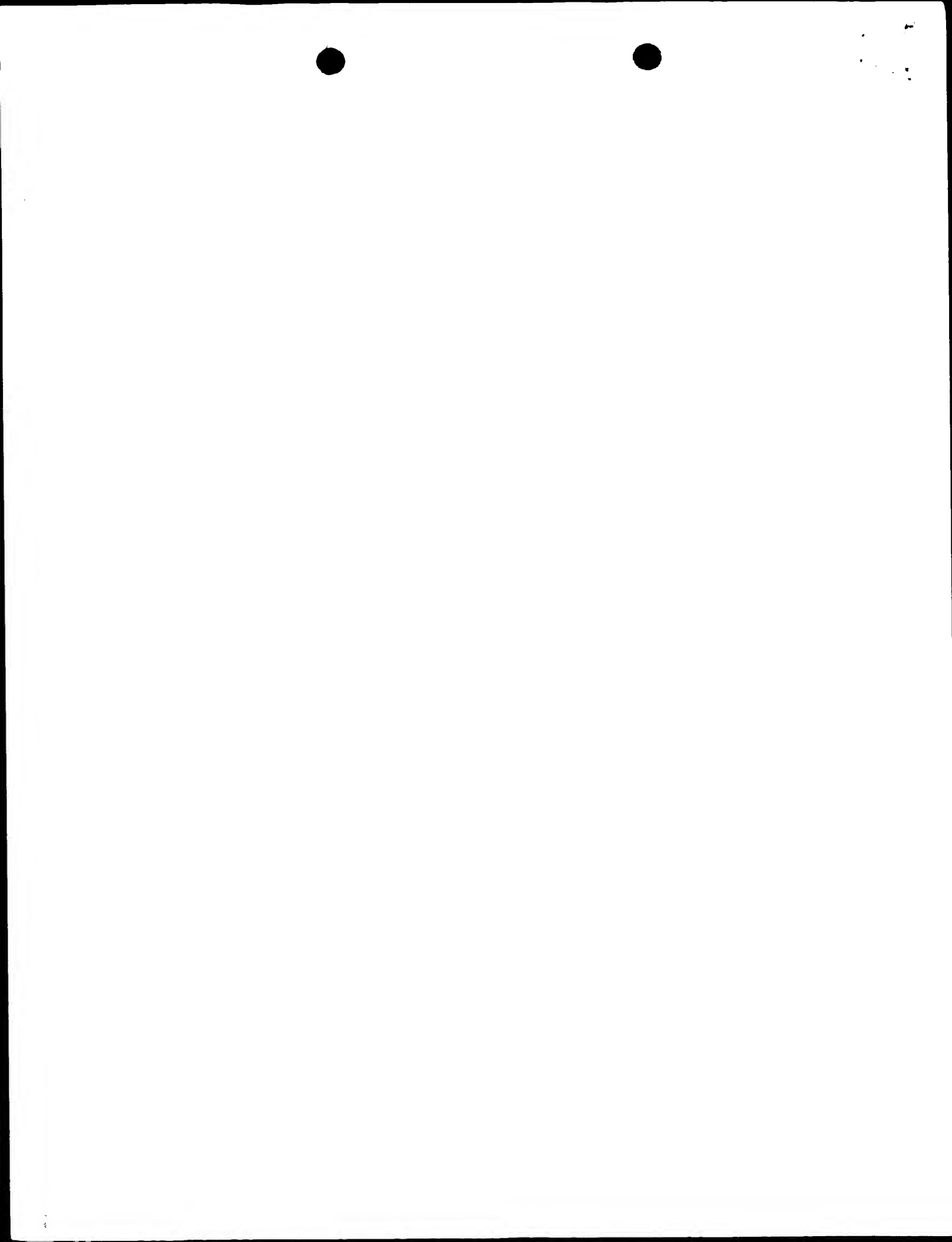
# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/02009

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
FR 2168912	A	07-09-1973	KEINE		
US 3761578	A	25-09-1973	KEINE		
DE 3718920	A	10-12-1987	CA	1311212 A	08-12-1992
			GB	2193226 A, B	03-02-1988
			JP	63121687 A	25-05-1983
			US	4846943 A	11-07-1989
			ZA	8703939 A	27-01-1988





# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

## PCT

REC'D 11 JUL 2001

WIPO PCT

### INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

T 7


Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 9913190-GiNK	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/02009	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 08/03/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 24/03/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C01F7/00		
Anmelder MERCK PATENT GmbH		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.  
  
☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt 1 Blätter.

- Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags  02/10/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts  09.07.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:   Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter  Fortunati, T  Tel. Nr. +49 89 2399 8561





**I. Grundlage des Berichts**

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):  
**Beschreibung, Seiten:**

1-9                      ursprüngliche Fassung

**Patentansprüche, Nr.:**

1-4,6-11                ursprüngliche Fassung

5                        mit Telefax vom                      11/04/2001

**Zeichnungen, Nr.:**

1                        ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.



4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung,      Seiten:
- ☐ Ansprüche,      Nr.:
- ☐ Zeichnungen,      Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

*(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).*

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

**V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-8
	Nein: Ansprüche	9-11
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-8
	Nein: Ansprüche	9-11
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-11
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen  
**siehe Beiblatt**



- 1) Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:

D1: FR-A-2 168 912 (RHONE POULENC SA) 7. September 1973 (1973-09-07)

D2: US-A-3 761 578 (ANDERSON S) 25. September 1973 (1973-09-25)

D3: DE 37 18 920 A (LILLIWYTE SA) 10. Dezember 1987 (1987-12-10)

- 2) Was den Punkt V angeht:

- 2.1) Der beanspruchte Reaktor muss durch eine intensive Rührwirkung gut durchgemischt sein, um eingetragenen Feststoff intensiv mit der Flüssigkeit zu vermischen und einen guten Wärmeübergang zum Temperiermantel zu gewährleisten. Wird, wie beim kontinuierlichen Konzept gefordert, aus diesem Reaktor Schmelze entnommen, dann muss dabei auch unreaktiver Feststoff ausgetragen werden. Man kann sich nun technische Vorrichtungen vorstellen, wie Filter etc., die den Feststoff zurückhalten. In der Praxis haben sich diese jedoch aufgrund der Temperaturen und Korrosivität als nicht hilfreich erwiesen.
- Die sehr einfache Konstruktion, die hier gewählt wurde, sorgt dafür, daß ein Volumen um ein Überlaufrohr herum von der Rührwirkung abgeschirmt wird. Dieses Volumen muß unterhalb des Flüssigkeitsstandes in eine gewisse Tiefe reichen und unten offen sein, so daß dort die Suspension eintritt. Die abschirmende " Glocke " reicht bis über den Flüssigkeitsstand hinaus, damit kein Feststoff über die Oberkante zum Überlaufrohr gelangen kann. Die Glocke ist oben geöffnet, damit kein Luftpolster eingefangen wird. Die partikelbeladene Flüssigkeit tritt nun also von unten in das Glockenvolumen ein und strömt zur Öffnung des Überlaufs. Da sie auf dem Weg dorthin nicht gerührt wird, hat der Feststoff Zeit zu sedimentieren. Damit er dabei nicht von der aufwärtströmenden Flüssigkeit aufgetrieben wird, muß die Querschnittsfläche ausreichend groß bemessen sein. Das beanspruchte Verfahren wird durch eine definierte Behältergeometrie beeinflusst. Diese Behältergeometrie ermöglicht die Trennung fest/flüssig.
- Zwar wird in D1 ein Verfahren zur Herstellung von Salzschnmelzen, und in D2 eine Methode zur Herstellung von reinem  $\text{LiAlCl}_4$  beschrieben. Es wird jedoch weder in D1 noch in D2 eine Vorrichtung beschrieben, in der diese Salzschnmelzen hergestellt werden.
- D3 bezieht sich auf eine Vorrichtung zur Herstellung von Verbindungen der Formel  $\text{MDHal}_{x+1}$ . Das in D3 beschriebene Verfahren stellt nur die theoretische Umkehrung der Batteriezelle ohne praktischen Nutzen dar. Der wesentliche Unterschied zwischen Batterie und Schnmelzherstellung ist, daß die Verunreinigungen der Membran in der Batterie durch die Schnmelze auf einem stationären Niveau bleibt, während im Herstellprozess immer neuer Rohstoff mit Verunreinigungen in die Zelle getragen wird. Damit müssten die Membranen untragbar schnell ausgewechselt werden.





- 2.2) Ein Verwendungsanspruch soll durch Verwendungsmerkmale gekennzeichnet werden. Die Verwendungsansprüche 9 bis 11 beziehen sich auf Verwendungen von Salzen der Formel ( I ), die schon bekannt sind. Die Tatsache, dass die Salzen der Formel ( I ) gemäß Anspruch 1 der Anmeldung definiert, oder durch das Verfahren gemäß Ansprüche 5 bis 8 der Anmeldung hergestellt werden, macht die beanspruchten Verwendungen nicht unterschiedlich von den Verwendungen von Salzen der Formel ( I ), die im Stand der Technik bereits offenbart sind. Die Tatsache, dass ein Produkt [ Salzen der Formel ( I ) gemäß Anspruch 1 ] durch eine patentfähige Vorrichtung ( Anspruch 1 ) oder durch ein patentfähiges Verfahren ( Anspruch 5 ) hergestellt werden kann, macht jede beliebige Verwendung dieses Produkts nicht automatisch patentfähig, wenn diese Verwendungen schon bekannt sind. Deshalb ist der Gegenstand der Verwendungsansprüche 9 bis 11 weder neu noch erfinderisch.



**geänderter Anspruch**

5

5. Verfahren zur Herstellung von Salzschnmelzen der allgemeinen Formel



10

worin

M Li, Na, K, Rb, Cs

D Al, Ga, In, Tl

15

X F, Cl, Br, I

20

bedeuten, durch Umsetzung eines Metallhalogenids der Formel  $\text{DX}_3$  (II) mit einem Alkalisalz der Formel  $\text{MX}$  (III), dadurch gekennzeichnet, daß die Ausgangsmaterialien über Feststoffdosiereinheiten (2, 3) zudosiert, die Ausgangsmaterialien in einer Vorrichtung gemäß der Ansprüche 1 bis 4 gerührt werden und die Schmelze über eine Beruhigungszone im Rührreaktor (1) von den Feststoffen abgetrennt wird, wobei dem Rührreaktor (1) ein Rohrreaktor (4) zur Umsetzung nicht umgesetzter Ausgangsmaterialien nachgeschaltet ist.

25

30

35

GEÄNDERTES BLATT.



2  
1  
1

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner  
 US Department of Commerce  
 United States Patent and Trademark  
 Office, PCT  
 2011 South Clark Place Room  
 CP2/5C24  
 Arlington, VA 22202  
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE  
 in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 06 December 2000 (06.12.00)	
International application No. PCT/EP00/02009	Applicant's or agent's file reference 9913190-GiNK
International filing date (day/month/year) 08 March 2000 (08.03.00)	Priority date (day/month/year) 24 March 1999 (24.03.99)
Applicant OHREM, Hans, Leonhard et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

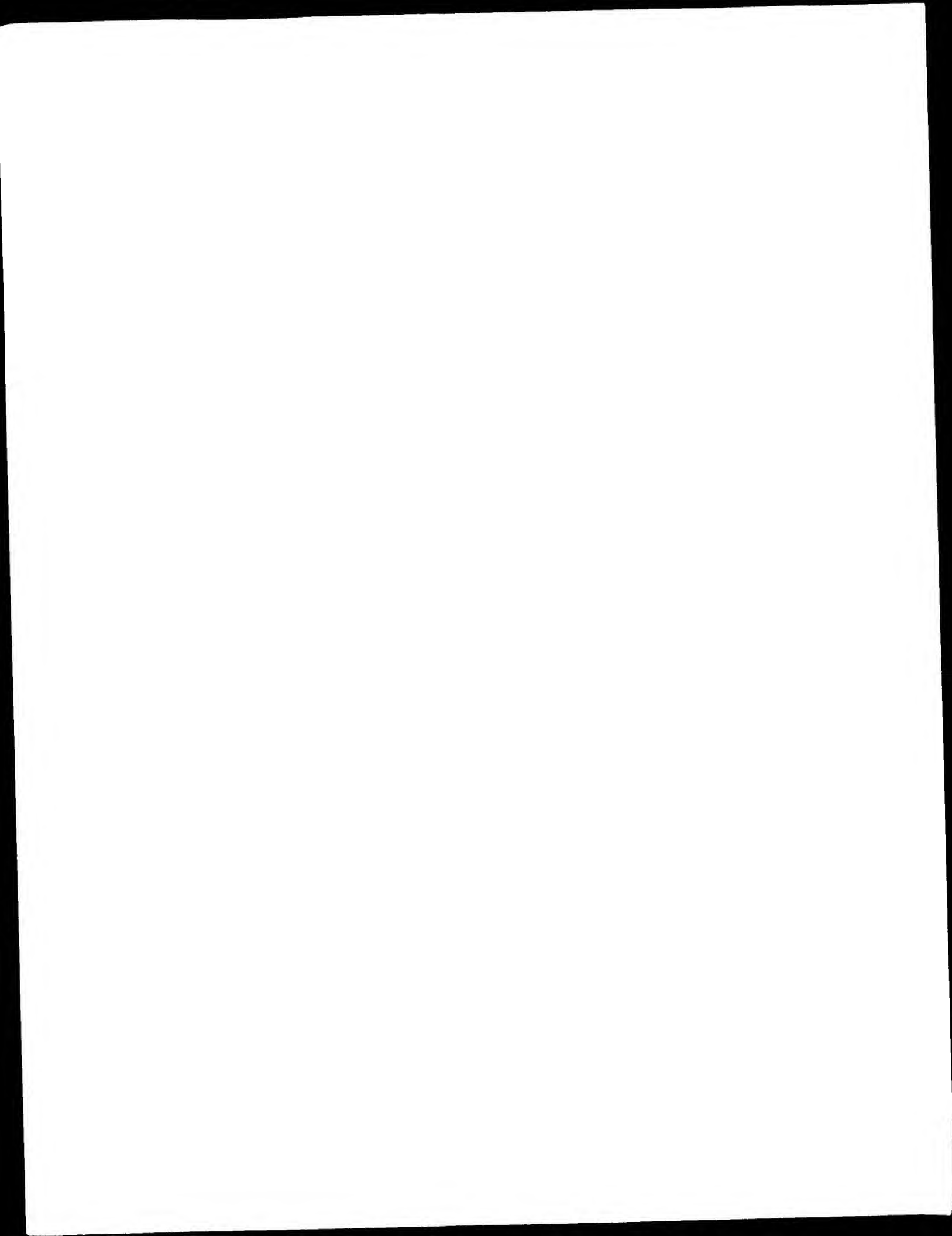
☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:  
 02 October 2000 (02.10.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:  
 \_\_\_\_\_

2. The election ☒ was  
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer F. Baechler
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38



## Vorrichtung und Verfahren zur Herstellung von Salzschmelzen sowie deren Verwendung

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung und ein Verfahren zur  
Herstellung von Salzschmelzen und deren Mischungen mittels eines  
Rohrreaktors und eines kontinuierlichen Rührreaktors, in dem die  
Edukte aufgeschmolzen, zur Reaktion gebracht werden und die  
Reaktionsprodukte anschließend über Säulen oder Kolonnen zur  
Aufreinigung geleitet werden.

Schmelzen von Salzen wie z.B.  $\text{NaAlCl}_4$  haben verschiedene  
Einsatzgebiete. Salzschmelzen können als Speichermedium in  
Wärmespeichern, als Wärmeübertragungsmittel, z.B. in Heizbädern,  
zum Abdecken und Reinigen geschmolzener Metalle, zur  
galvanotechnischen Beschichtung von hochschmelzenden  
Werkstoffen oder als Schmelzelektrolyte in Primärbatterien, wie in  
GB 2046506 beschrieben, eingesetzt werden. Eine weitere  
Einsatzmöglichkeit dieser Salze ist in wiederaufladbaren  
Natriumbatterien. Die Salze werden in Batterien eingesetzt, die  
Betriebstemperaturen zwischen  $130^\circ\text{C}$  und  $200^\circ\text{C}$  haben (K.M.  
Abraham, D. M. Pasquariello, J. Electrochem. Soc., Vol. 137, 1189-  
1190, (1990)).

In DE 3419279 wird eine elektrochemische Zelle beschrieben, in der  
die Kathodenmatrix mit einem Natrium-Aluminiumhalogenid-  
Salzschmelzelektrolyt imprägniert ist.

Ein relativ neues Einsatzgebiet ist die "ZEBRA-Batterie". Diese  
Hochtemperatur-Zelle besteht aus einer Elektrode aus flüssigem  
Natrium, einem beta Aluminium Elektrolyten und einer Elektrode aus  
Übergangsmetallchlorid in  $\text{NaAlCl}_4$ -Schmelze (B. Cleaver, V.S.  
Sharivker, J. Electrochem. Soc., Vol. 142, 3409-3413, (1995)).

In DE 3718920 wird die Herstellung von Salzschmelzen über die  
Zugabe eines reinen Metalls und eines Alkalimetallhalogenids zur  
Schmelze beschrieben. Die Reaktionszelle wird oberhalb des  
Schmelzpunktes der Salzschmelze betrieben. Das  
Alkalimetallhalogenid ist in dem Ausführungsbeispiel  $\text{NaCl}$ , das

schmelzflüssige Alkalimetall Natrium, und der Separator ist Beta-Aluminiumoxid. Aufgrund des Einsatzes von reinem Natrium müssen besondere Sicherheitsvorkehrungen, wie das Arbeiten unter Schutzgasatmosphäre, getroffen werden. Die Reaktionen müssen in separaten Zellen ablaufen, da eine Vergiftung des Separators durch das gebildete Nebenprodukt  $\text{AlHal}_3$  verhindert werden muß.

Bisher bekannte Herstellverfahren für Salzschnmelzen arbeiten sämtlich chargenweise. Eine Ansatzfahrweise besitzt gegenüber einem kontinuierlichen Herstellverfahren einige gravierende Nachteile. Bei einem Chargenwechsel muß die Apparatur geöffnet werden. Dabei kann das Produkt durch den Sauerstoff der Umgebungsluft, Wasser und Staub verunreinigt werden. Durch den Chargenwechsel kommt es zu Standzeiten der Anlage und damit zu einer verringerten Raum-Zeit-Ausbeute. Für ein effektives diskontinuierliches Verfahren muß mit großen Apparaturen gearbeitet werden. Der Einfahrprozeß benötigt entsprechend mehr Energie und Zeit. Es hat sich gezeigt, daß insbesondere beim Anfahren der Anlagen Verunreinigungen in den Prozeß eingeschleust werden. In FR 2168912 wird ein aufwendiges Reinigungsverfahren für Alkalihalogenaluminat dargestellt. Der 2-stufige Reinigungsprozeß setzt sich aus einer Sauerstoffbehandlung zum Abbau der organischen Verunreinigungen und einer Aluminiumbehandlung zur Fällung von Eisen und Schwermetallen zusammen. Die Aluminiumbehandlung muß unter Stickstoff- oder Argonatmosphäre durchgeführt werden.

Zur Herstellung der Alkalihalogenaluminat wird die Reaktion von entsprechenden Aluminiumhalogeniden und Alkalihalogeniden im geschlossenen Rohr beschrieben (Friedmann, Taube, J. Am. Chem. Soc., 72, 2236-2243, (1950)). Es wurde bei diesem Verfahren ein Druckanstieg auf bis zu 6-7 Atmosphären festgestellt, was zu Problemen führt (FR 2168912). Die Apparaturen müssen mit den entsprechenden Sicherheitsvorkehrungen ausgestattet werden.

Für die kontinuierliche Verarbeitung der Salze kommen grundsätzlich Rohrreaktoren und kontinuierliche Rührreaktoren in Frage.



Rohrreaktoren sind ideale Reaktoren für die kontinuierliche Verarbeitung flüssiger Medien. Hier ist die Verweilzeitverteilung sehr eng, so daß alle Teilchen mit annähernd der gleichen Verweilzeit behaftet sind und damit eine sehr enge Qualitätsverteilung erzeugt wird. Durch ein hohes Oberflächen/Volumen Verhältnis und eine turbulente Strömung ist ein Rohrreaktor gut für Wärmeübertragung geeignet. Für eine Anwendung auf einen Feststoff fehlt jedoch die Voraussetzung der Fließfähigkeit. Zudem ist die Wärmeübertragung zur Aufschmelzung eines Salzgemisches wegen der schlechten Wärmeleitung der granularen Edukte sehr schlecht, was zu sehr langen Verweilzeiten führt.

Eine andere Möglichkeit der kontinuierlichen Reaktionsführung stellt der kontinuierliche Rührreaktor dar. Hier können die granulierten Edukte der gerührten Schmelze zudosiert werden. Dadurch wird ein konvektiver Wärmeübergang ermöglicht, der die Erwärmung der Edukte deutlich beschleunigt. Insbesondere, wenn sublimierende Salze als Edukte verwendet werden sollen, ist eine Temperatur unterhalb der Sublimationstemperatur erforderlich, um einen Überdruck im System zu vermeiden. Ein gravierender Nachteil des kontinuierlichen Rührreaktors ist die Verweilzeitverteilung. Diese bewirkt, daß im Produktablauf immer ein deutlicher Anteil nicht umgesetzter Edukte enthalten ist.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung reiner Salzschnmelzen zur Verfügung zu stellen, das die nachteiligen Umgebungseinflüsse ausschließt, den Energiebedarf minimiert und eine optimale Raum-Zeit-Ausbeute ermöglicht. Aufgabe ist es auch, große Mengen von Salzschnmelzen in kürzester Zeit zur Verfügung zu stellen.

Die erfindungsgemäße Aufgabe wird gelöst durch eine Vorrichtung zur Herstellung von Salzschnmelzen und deren Mischungen der allgemeinen Formel



worin

M Li, Na, K, Rb, Cs

D Al, Ga, In, Tl

X F, Cl, Br, I

bedeuten, bestehend im wesentlichen aus einem beheizbaren  
Rührkessel (1) und einem nachgeschalteten Rohrreaktor (4), wobei  
der Rührkessel (1) eine Zone enthält, welche aufgrund der  
Behältergeometrie keine Feststoffe aufweisen kann, und der  
Rohrreaktor (4) oder dessen Zuführung in diese feststofffreie Zone  
hineinreicht.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung  
von Salzschnmelzen und deren Mischungen der allgemeinen Formel  
(I) durch Umsetzung eines Metallhalogenids der Formel  $\text{DX}_3$  (II) mit  
einem Alkalisalz der Formel MX (III) in der oben genannten  
Vorrichtung.

Die Verfahrensprodukte sind für die Verwendung als  
Schmelzelektrolyt in elektrochemischen Zellen, als Speichermedium  
in Wärmespeichern, als Wärmeübertragungsmittel, z.B. in  
Heizbädern, zum Abdecken und Reinigen geschmolzener Metalle,  
zur galvanotechnischen Beschichtung von hochschmelzenden  
Werkstoffen oder als Schmelzelektrolyte in wiederaufladbaren  
Natriumbatterien und Primärbatterien geeignet.

Überraschend wurde gefunden, daß durch eine geeignete  
Kombination aus kontinuierlichem Rührreaktor und mehreren  
Rohrreaktoren eine Salzschnmelze gewünschter Qualität kontinuierlich  
erzeugt werden kann.

Für das Verfahren können alle dem Fachmann geeignet  
erscheinenden kontinuierlich arbeitenden und beheizbaren  
Rührreaktoren verwendet werden. Für die Rühraufgabe können alle

geeigneten Rührer, wie Propeller-, Schrägblatt-, Scheiben-, Impeller-, Kreuzbalken-, Gitter-, oder Blatt-Rührer, verwendet werden. Durch das Rührwerk soll ein guter Wärmeübergang zwischen Reaktorwand und Salz bzw. Schmelze ermöglicht werden.

Üblicherweise bestehen Rührreaktoren aus Stahl. Durch die aggressiven Salzschnmelzen kann dieses Material korrosiv angegriffen werden.

Es wurde gefunden, daß in Rührreaktoren, deren wesentlichen Bauteile aus Nickellegierungen hergestellt sind, für die Verarbeitung von Salzen und deren Schmelzen besonders geeignet sind. Durch die relativ geringe mechanische Beanspruchung des Reaktormantels kann auch Nickel als Behältermaterial verwendet werden. Ebenso können Reaktoren aus Glas eingesetzt werden. Es wurde weiterhin gefunden, daß die mit den Salzen bzw. deren Schmelzen in Berührung kommenden Metallteile des Rührkessels gegen korrosive und abrasive Schädigungen geschützt werden können, durch Oberflächenbeschichtungen mit dem Fachmann bekannten Materialien wie PTFE/PFA, Emaille oder keramische Materialien.

Für die Verbesserung des Wirkungsgrades des Rührreaktors ist es erforderlich, daß kein Feststoff in den Überlauf des Reaktors gelangt. Überraschend wurde gefunden, daß die Realisierung dieser Aufgabe durch eine Beruhigungszone im Reaktor erfolgen kann. Diese Beruhigungszone ist so gestaltet, daß sie einen Zulauf für das Gemisch von unten hat und die so groß bemessen ist, daß der Feststoff im aufströmenden Gemisch sedimentieren kann.

An den nachgeschalteten beheizbaren Rohrreaktor werden ähnliche Materialanforderungen gestellt, wie an den Rührreaktor. Geeignet sind neben Stahl, Nickel und Nickellegierungen auch mit PTFE/PFA, Emaille oder keramischen Materialien beschichtete Stahlreaktoren.

Ein wesentlicher Vorteil liegt in der Kombination von Rührreaktor mit Rohrreaktor. Im nachgeschalteten Rohrreaktor kann eine höhere Temperatur eingestellt werden. Das führt dazu, daß nicht gelöstes

Alkalisalz bei den höheren Temperaturen in endlicher Verweilzeit in der Schmelze gelöst wird und abreagiert.

Die Umsetzung im Rührreaktor und Rohrreaktor kann in Gegenwart von Luftsauerstoff oder gegebenenfalls unter Schutzgasatmosphäre (z.B. Stickstoff, CO<sub>2</sub>, Edelgase) bei vermindertem Druck, Normaldruck aber auch bei Überdruck bei Temperaturen von 50°C bis 800°C (bei Normaldruck) durchgeführt werden. Beim Arbeiten unter Überdruck oder vermindertem Druck verschieben sich die Schmelzpunkte der Salze entsprechend.

Die Verarbeitung sollte unterhalb der Sublimationstemperatur der Ausgangsstoffe durchgeführt werden. Bevorzugt wird bei höheren Temperaturen gearbeitet, da die Löslichkeit der Salze unter solchen Bedingungen wesentlich besser ist.

Während der Verarbeitung der Salze im Rührreaktor und im Rohrreaktor kann durch Heizbänder oder Doppelmantelheizung eine optimale Temperaturführung während des Prozesses eingestellt werden.

Das Verfahren kann je nach Bedarf kontinuierlich oder diskontinuierlich geführt werden.

Zur Durchführung des Verfahrens können als Metallhalogenid Aluminium-, Gallium-, Indium- oder Thallium-fluorid, -chlorid, -bromid oder -jodid und deren Mischungen eingesetzt werden. Geeignete Alkalisalze sind Lithium-, Natrium-, Kalium-, Rubidium- oder Cesiumfluorid, -chlorid, -bromid oder -jodid und deren Mischungen.

Nachfolgend wird ein allgemeines Beispiel der Erfindung näher erläutert, das in der Zeichnung dargestellt ist. Es zeigt Fig. 1 einen Rührreaktor 1 mit Feststoffdosierer 2 und 3, Rohrreaktor 4 und nachgeschalteten Kolonnen oder Säulen 5 und 6.

Zur Herstellung von Salzen, entsprechend der Formel (I), und deren Mischungen, können die Rohstoffe dem Reaktor separat über Feststoffdosierer (2) und (3) zugeführt werden. Die Rohstoffe können

auch im gleichen Verhältnis, vorgemischt, über einen Dosierer zugeführt werden. Die Befüllung kann unter Inertgas durchgeführt werden.

5 Der beheizbare Rührreaktor (1) mit Rührwerk enthält flüssige Salzschnelze. Das Volumen dieser Schnelze wird in Abhängigkeit von der erforderlichen Verweilzeit und dem gewünschten Durchsatz bestimmt. Im Rührkessel werden die Materialien bei Temperaturen oberhalb des Schnelzpunktes des Salzes und unterhalb der  
10 Sublimationstemperatur des jeweiligen Metallhalogenids umgesetzt.

Der Füllstand des Reaktors wird durch ein Überlaufrohr oder eine elektrisch gesteuerte Pumpe konstant gehalten. Damit kein fester Rohstoff in den Überlauf gelangt, befindet sich eine Beruhigungszone im Reaktor, die einen Zulauf für das Gemisch von unten hat und die  
15 so groß bemessen ist, daß der Feststoff im ausströmenden Gemisch sedimentieren kann. Diese Zone hat keinen Zulauf von der Flüssigkeitsoberfläche und ist hinreichend von der Turbulenz des Rührers abgeschirmt. Alternativ kann eine rotierende Trommel verwendet werden, aus deren Zentrum das Produkt abgezogen wird  
20 und deren Zentrifugalkraft den Feststoff abtrennt. Auch ein Hydrozyklon ist für diese Aufgabe geeignet, wenn über eine Pumpe eine ausreichende Strömungsgeschwindigkeit erzeugt wird.

Um den Wirkungsgrad zu erhöhen, wird dem Rührreaktor ein  
25 Rohrreaktor (4) nachgeschaltet.

In dem Rohrreaktor kann bei höheren Temperaturen als im Rührreaktor gearbeitet werden. Dadurch kann nicht gelöstes Alkalisalz in der Schnelze gelöst und die Ausbeute erhöht werden.

30 Der Rohrreaktor wird vorteilhafterweise vertikal angeordnet. Damit wird die Sedimentation des Feststoffes an der Gefäßwand verhindert. Zudem kann auf Pumpen verzichtet werden, da der Stofftransport über die Schwerkraft erfolgt.

35 Durch Kontakt mit Wasser bzw. Luftfeuchtigkeit kann die Schnelze verunreinigt sein. Der entstehende Halogenwasserstoff wird über

eine mit dem entsprechenden Metallgranulat gefüllte Säule oder Kolonne (5) geführt. Vorteilhafterweise wird die Säule oder Kolonne von der Schmelze von unten nach oben durchströmt. Der Halogenwasserstoff reagiert mit dem Metall zu  $DX_3$ . Zur weiteren Verarbeitung wird das Metallhalogenid über eine weitere Säule oder Kolonne (6) geleitet. Die mit Alkalisalz MX bestückte Säule oder Kolonne wird ebenfalls von unten nach oben durchströmt. Hierbei wird das Metallhalogenid  $DX_3$  mit dem Alkalisalz MX zum gewünschten Salz  $MDX_4$  umgesetzt.

Die Durchströmung der Säulen oder Kolonnen (5) und (6) von unten nach oben ist nicht zwingend. Sie hat jedoch den Vorteil, daß die durch die Reaktion kleiner werdenden Metall-Partikel D und Metallhalogenid-Partikel  $DX_3$  nicht durch die Strömung auf die Siebplatte gedrückt werden und diese verstopfen. Dennoch ist auf diese Weise eine homogene Durchströmung (Pfropfenströmung) in der Säule gewährleistet. Die homogene Durchströmung ist für die vollständige Umsetzung in der Säule wesentliche Voraussetzung.

Das im folgenden gegebene Beispiel wird zur besseren Veranschaulichung der vorliegenden Erfindung gegeben, ist jedoch nicht dazu geeignet, die Erfindung auf die hierin offenbarten Merkmale zu beschränken.

## 9 B e i s p i e l e

### Beispiel 1:

#### Darstellung von $\text{NaAlCl}_4$

Zur Herstellung von 1 kg/h  $\text{NaAlCl}_4$  wird einem beheizbaren Rührreaktor über eine Feststoffdosierung 373,8 g/h NaCl und über eine weitere Feststoffdosierung 626,2 g/h  $\text{AlCl}_3$  zugeführt. Der Rührreaktor aus Glas mit Propeller-Rührer und ölbeheiztem Doppelmantel enthält ein Volumen flüssiger Salzschnmelze bei einer Temperatur, die unterhalb der Sublimationstemperatur des  $\text{AlCl}_3$  ( $180^\circ\text{C}$ ) liegt, aber oberhalb der Schmelztemperatur des Salzes ( $156^\circ\text{C}$ ). Durch intensives Rühren wird ein inniger Kontakt zwischen flüssiger Schmelze und der beheizten Reaktorwand einerseits, sowie dem kalten Rohstoff andererseits hergestellt. Das bewirkt einen guten Wärmeübergang, so daß die mittlere Verweilzeit bei ca. 5 min liegt.

Der Füllstand des Reaktors wird durch ein Überlaufrohr konstant gehalten. Die Verunreinigung der Produkte durch nicht umgesetzte Rohstoffe wird hier durch die Nachschaltung eines Rohrreaktors (4) unterbunden. Durch die Einstellung höherer Temperaturen im Rohrreaktor, hier  $200^\circ\text{C}$ , kann nicht gelöstes NaCl in der Schmelze abreagieren. Der vertikal angeordnete Rohrreaktor verhindert die Sedimentation des verbleibenden Feststoffes. Zudem sind keine Pumpen notwendig, da der Stofftransport über die Schwerkraft erfolgt.

Die möglicherweise durch Wasser verunreinigte Schmelze kann Halogenwasserstoff bilden. Dieser kann durch zwei nachgeschaltete Säulen, die mit Aluminiumgranulat (5) und mit NaCl (6) befüllt sind, abreagieren. In den von unten nach oben durchströmten Säulen kann zuerst der Halogenwasserstoff mit Aluminium zu  $\text{AlCl}_3$  und anschließend in der zweiten Säule mit dem Salz NaCl zum Produkt  $\text{NaAlCl}_4$  reagieren.

## PATENTANSPRÜCHE

5

1. Vorrichtung zur Herstellung von Salzschnelzen und deren Mischungen der allgemeinen Formel



10

worin

M            Li, Na, K, Rb, Cs

D            Al, Ga, In, Tl

15

X            F, Cl, Br, I

bedeuten, bestehend im wesentlichen aus einem beheizbaren Rührkessel (1) und einem nachgeschalteten Rohrreaktor (4), wobei der Rührkessel (1) eine Zone enthält, welche aufgrund der Behältergeometrie keine Feststoffe aufweisen kann, und der Rohrreaktor (4) oder dessen Zuführung in diese feststofffreie Zone hineinreicht.

20

25

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Rohrreaktor (4) vertikal angeordnet ist.

30

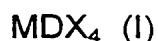
3. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß vor dem Rührkessel (1) Feststoffdosiereinheiten (2, 3) zur kontrollierten Zugabe oder Vermischung der Ausgangsmaterialien angeordnet sind

35

4. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß nach dem Rohrreaktor (4) eine Aufreinigungseinheit (5, 6) angeordnet ist, bestehend aus einer mit Metallgranulat (D) befüllten Säule oder Kolonne (5) und einer mit Alkalisalz (MX) befüllten Kolonne oder Säule (6).



5. Verfahren zur Herstellung von Salzschnmelzen der allgemeinen Formel



5 worin

M Li, Na, K, Rb, Cs

D Al, Ga, In, Tl

10 X F, Cl, Br, I

bedeuten, durch Umsetzung eines Metallhalogenids der Formel  $\text{DX}_3$  (II) mit einem Alkalisalz der Formel  $\text{MX}$  (III), dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in einer Vorrichtung gemäß der Ansprüche 1 bis 5 durchgeführt wird, wobei die Reaktion zuerst in einem Rührreaktor (1) und anschließend in einem Rohrreaktor (4) erfolgt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung der Salze bei verschiedenen Temperaturen im Rührreaktor (1) und Rohrreaktor (4) durchgeführt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung der Salze bei Temperaturen zwischen 50 und 800°C erfolgt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung kontinuierlich erfolgt.

9. Verwendung von Salzen der Formel (I), definiert in Anspruch 1 und hergestellt nach einem Verfahren gemäß der Ansprüche 5 bis 8 als Schmelzelektrolyt in elektrochemischen Zellen, Batterien, Natriumbatterien und Primärbatterien.

10. Verwendung von Salzen der Formel (I), definiert in Anspruch 1 und hergestellt nach einem Verfahren gemäß der Ansprüche 5 bis 8 als Speichermedium in Wärmespeichern und als Wärmeübertragungsmittel.

11. Verwendung von Salzen der Formel (I), definiert in Anspruch 1  
und hergestellt nach einem Verfahren gemäß der Ansprüche 5 bis 8  
zur Abdeckung und Reinigung geschmolzener Metalle und zur  
galvanischen Beschichtung von Werkstoffen.

5

10

15

20

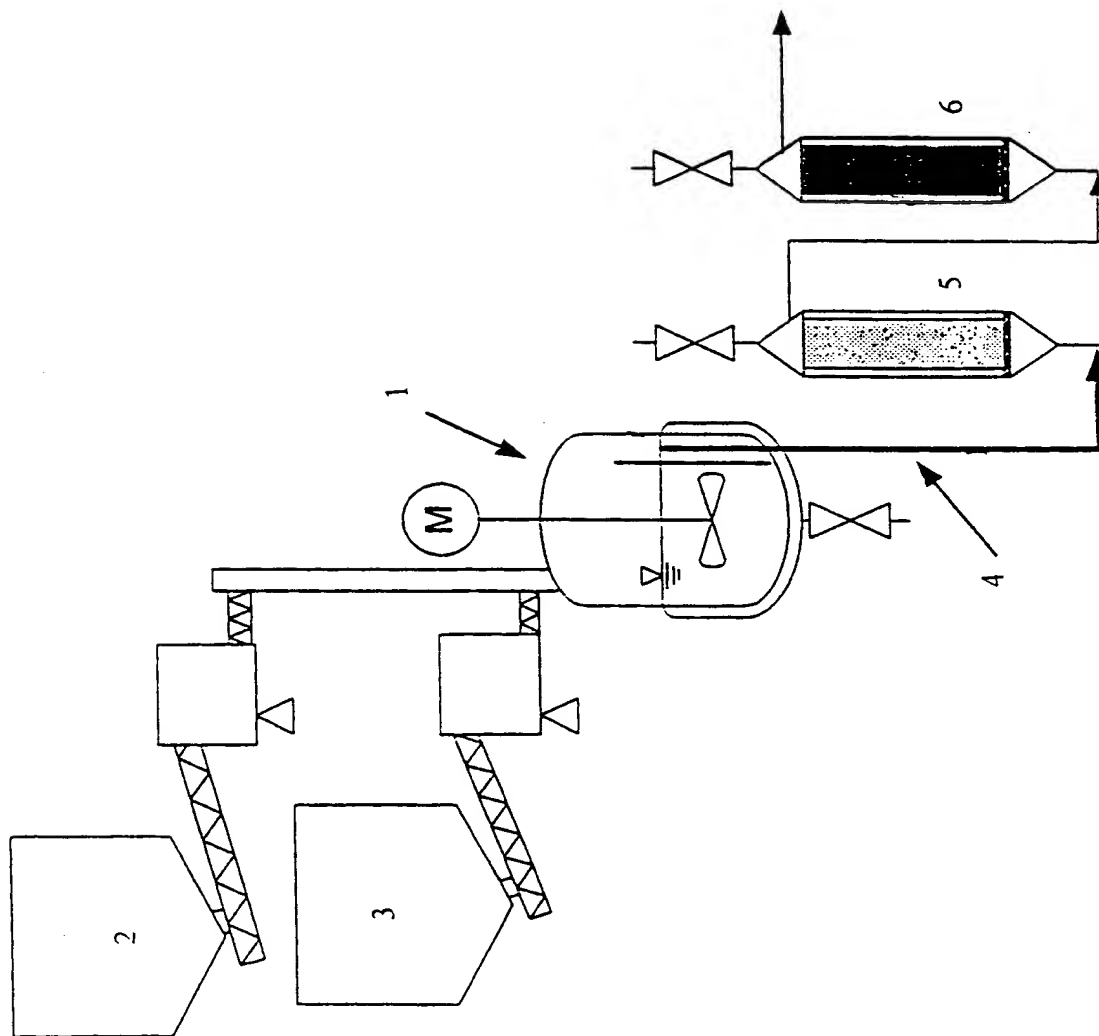
25

30

35

1/1

Fig 1





4

•

•